



(2,000円)

特許願

正

昭和49年10月22日

特許長官 齊藤英雄殿

1. 発明の名称

レゾルシン系接着剤の製造法

2. 発明者

兵庫県川西市小戸1丁目10-13

野木 留 (ほか1名)

3. 出願人

大阪市淀川区西三国4丁目2番11号
田岡化学工業株式会社

〒582 TEL 06-394-1221

代表者 森下嘉夫

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-132228

⑬公開日 昭51(1976)11.17

⑭特願昭 49-122296

⑮出願日 昭49(1974)10.22

審査請求 有 (全3頁)

庁内整理番号

697048

671445

762021

⑯日本分類

2405B5Z1

2605C23

28B6

⑯Int.Cl²

C09J 8/16

C08G 8/22

B27D 1/00

ニル樹脂等に比し接着力、耐水性、耐久性が最もすぐれしており、このため構造用集成材、外装用合板、木造船、楽器、スキー等に用いられている。

一般にレゾルシン系接着剤はレゾルシンとホルムアルデヒドを反応させて得た水溶性初期結合物に硬化剤としてパラホルムアルデヒド、ホルマリンなどを用いて三次元化して硬化し接着する。このレゾルシンとホルムアルデヒドとの初期結合物は通常レゾルシン1モルに対しホルムアルデヒドが0.7モル以下が殆んどであり適切な範囲は0.57~0.62とされている。その理由として製造時のゲル化防止、樹脂溶液の安定性、硬化剤配合後のポットライフ等が上記範囲で適切であるからである。

レゾルシン-ホルムアルデヒド初期結合物のよく知られた製造法としてU.S.P.2,385,370及びU.S.P.2,385,374がある。前者はレゾルシンを水に溶解して触媒にシウ酸を加えて加热し還流温度でホルムアルデヒドを加え直

明細書

1. 発明の名称

レゾルシン系接着剤の製造法

2. 特許請求の範囲

神性触媒の存在下、多価アルコール中でレゾルシン(R)とホルムアルデヒド(F)のモル比F/Rを0.7~0.95で反応させることを特徴とするレゾルシン接着剤の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂接着剤の製造法に関する。更に詳しくは神性触媒の存在下、多価アルコール中でレゾルシン(R)とホルムアルデヒド(F)のモル比F/Rを0.7~0.95で反応させることを特徴とする接着性の良好なレゾルシン接着剤の製造法に関する。

レゾルシン-ホルムアルデヒド接着剤は木材用接着剤として他種のもの例えは、尿素-ホルムアルデヒド、尿素-メラミン-ホルムアルデヒド、フェノール-ホルムアルデヒド、酢酸ビ

特開昭51-132228(2)

子法

支打正

ちにレゾルシンと反応させる。しかる後脱水して溶剤を加えて樹脂溶液とする。この場合のレゾルシンとホルムアルデヒドの適切なモル比は $0.6 \sim 0.65$ となっている。後者の方法はレゾルシンと初め一部のホルマリンを混合し加熱して過流温度まで上げ均一な溶液にする。次いで残りのホルマリンを過流能力一ぱいに出来るだけすばやくホルマリンを加える。ホルマリンを加え終ったらショウ酸を加えて反応を完結させる。アルカリを加えてpHを調節して 7 ± 0.5 を得る。この方法でレゾルシンとホルムアルデヒドのモル比は $0.6 \sim 0.95$ までの範囲になっているが $0.80 \sim 0.9$ ではもやはや安定な樹脂とはならず耐水性も劣る。適切な範囲は $0.6 \sim 0.7$ とされている。

以上の2件がレゾルシン-ホルムアルデヒド²⁵の代表的な製法であるが、その後U.S.P. 3,188,084によってレゾルシンとホルムアルデヒドを高モル比で反応させて従来の製法によるものより更に性能良く経済的な樹脂を得る方法が

提供された。しかしながらこの特許によるレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂の製造法はその実施例にみられるように複雑な操作で行われる。その製法の大略を述べると先づレゾルシンとホルムアルデヒドのモル比を $0.2 \sim 0.3$ にならるように仕込みこれを加熱して反応する、次いで^(pHを7以下にする。そしてモル比の0.2~0.3に合わせてホルムアルデヒドを10%以上)ショウ酸を加えて更に反応させる、次いで水で^(1/10倍)稀釈し更にモル比 $0.8 \sim 0.9$ になるようにホルムアルデヒドを加えて反応する。しかる後アルカリで中和し水を加えて粘度を下げる、この間濃度温度を上げ下げしている。したがって安定性、性能共に良い樹脂の製法であるが製造に当ってはデリケートな操作と温度を数回上下することによる熱的な損失及び時間の損失が大きい。

かくしてより経済的且つ性能の良いレゾルシン樹脂の製法が望まれるわけである。本発明者らはこの問題に關し研究検討した結果先に述べたごとく多価アルコール中で酸性触媒の存在下レゾルシンとホルムアルデヒドを反応させると

極めてスムースに反応が進行し、経済的に高モル比のレゾルシン樹脂が得られ、安定性及び性能共に優れていることを見い出したのである。

本発明によるレゾルシンとホルムアルデヒドの好適なモル比は $0.7 \sim 0.95$ であり更に好ましい範囲は $0.8 \sim 0.9$ である。反応に用いる多価アルコールとしては例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジブロピレングリコール、グリセリン等が挙げられる。また酸性触媒としてはベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ショウ酸、塩酸、硫酸等の如き有機酸並びに無機酸がある。

本発明製法の大略を述べると、先づ多価アルコール、レゾルシン及び酸性触媒を加えて攪拌下徐々に 70°C まで昇温する、次いでモル比 $0.7 \sim 0.95$ の範囲の塗むモル比のホルムアルデヒド(通常87%ホルマリン)を温度 $70^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ で滴下して反応せしめ、滴下後さらに $70^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ で1~2時間加熱して反応を完結

させる。次いで冷却し、アルカリ(通常カセイソーダ水溶液)を加えてpHを7附近に調整し水を加えて粘度を合わせると塗む樹脂が得られる。

このようにして得た樹脂を硬化させる場合は硬化剤としては主として粉体のパラホルムアルデヒドを用いるがこの際は上記樹脂液100部に対し5~15部の範囲が望ましい。このほかホルマリン、ヘキサメチレンテトラミンを用いても硬化が可能であることは云うまでもない。また充填剤としてクルミ粉、大豆粉、木粉、アスベスト粉、クレー等適当充填用することも出来る。

以下実施例を示す。

実施例 1

エチレングリコール66g、ベンゼンスルホン酸0.7g、レゾルシン114gを仕込み、攪拌下 75°C まで20分かかるまで昇温する。次いで37%ホルマリン73gを一定の流速で滴下した。滴下温度 $73 \sim 75^{\circ}\text{C}$ 、滴下時間30

分。この反応におけるレゾルシン(R)とホルムアルデヒド(F)のモル比F/Rは0.87である。次いで72~78℃で90分反応させる、反応後30℃まで冷却し水38gを加えて粘度を下げ47%カセイソーダ8.1gを加えて中和する。得られたレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂の粘度は25℃で680cps、PHは7.4であった。樹脂の安定性は60℃で5日間密閉容器中で保存しても何ら変化はなかった。これは常温では1年以上安定であることを示している。また上記樹脂液100部に対し硬化剤としてパラホルムアルデヒド6部、クルミ粉9部をませ合わせてJIS法(K-6802)によるマカバの試験片の圧縮剪断強度は185kg/cm²、木部破断率は75%であった。また煮沸繰返し強度は85kg/cm²、木部破断率100%であり接着力が優れていることがわかる。

実施例 2

グリセリン66g、ベンゼンスルホン酸0.7g、レゾルシン114gを仕込み糊拌下80

分かかって70℃まで昇温する、次いで37%ホルマリン72gを35分かかってゆっくりと滴下する、滴下温度70~75℃、この場合のレゾルシンとホルムアルデヒドのモル比は0.86である。滴下後更に72~77℃で90分反応させる。反応液を25℃まで冷却し水40gを加えて粘度を下げ、47%カセイソーダ7gを加えて中和する。PHは7.28となった。粘度は25℃で430cpsであった。実施例1と同様の方法で保存安定性及び接着強度を測定した。

保存安定性60℃、5日間以上安定、圧縮剪断強度20.2kg/cm²、木部破断率90%、煮沸繰返し強度8.2kg/cm²、木部破断率100%、またJIS法(K-6802)による25℃のゲル化時間は142分で適切であった。

実施例 3

エチレンクリコール232g、パラトルエンスルホン酸2.4g、レゾルシン420gを仕込み糊拌下30分かかってゆっくりと滴下する、33字挿入

滴下温度73~78℃、この場合のレゾルシンとホルムアルデヒドのモル比は0.80である。滴下終了後73~78℃で90分加热をつづけ反応を完結させる。30℃まで冷却し水120gを加えて粘度を下げ47%カセイソーダ18gで中和するとPHは6.8となった。実施例1と同様に保存安定性と接着強度を測定した。

保存安定性60℃、5日間以上、圧縮剪断強度19.5kg/cm²、木部破断率85%、煮沸繰返し強度9.0kg/cm²、木部破断率100%。

4. 添付書類の目録

- | | |
|----------|----|
| (1) 願書副本 | 1通 |
| (2) 明細書 | 1通 |

5. 前記以外の発明者

大阪府豊能郡東能勢村吉川15-857
竹中利雄

特許出願人 田岡化学工業株式会社